

透明結晶化ガラスの創製と非線形光学応用に関する研究

著者	山崎 芳樹
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4613号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61671

	やまざき よしき
氏 名	山 崎 芳 樹
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	透明結晶化ガラスの創製と非線形光学応用に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 藤原 巧
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 藤原 巧 東北大学教授 安藤 康夫 東北大学教授 梶谷 剛 東北大学准教授 宮寄 博司 東北大学准教授 片山 竜二

論 文 内 容 要 旨

第1章 結晶化ガラス

ガラス材料は内部に粒界が存在しないため透明であり、液体状態であるため加熱することで自由な形状に変形させることが可能であるため形状的自由度が高い光素子を設計・作製できる。そのため単結晶材料では作製が困難な任意曲面を持ったレンズや光ファイバ、光アンプなどの集光性・導波性を有する機能性を持つ素子作製を安価かつ大量生産することがすることができる。これらの光学素子は従来の光科学や通信技術を支えてきているが、素子の更なる高精度化や情報伝送の大容量化、光源の高輝度化が望まれる。そのため、本研究では材料にガラスでは発現しない単結晶の機能の付与した材料である結晶化ガラスに着目した。

結晶化により材料の反転対称性を破ることで、結晶化ガラスはガラス時にはなかった結晶機能を発現させることができる。特に光学特性に関しては二次光学非線形性が発現する。二次光学非線形性は反転対称性を有さない結晶を介在として $\hbar\omega_1$ のエネルギーを持つ光子と $\hbar\omega_2$ のエネルギーを持つ光子を結合 ($\hbar(\omega_1 + \omega_2)$) もしくは分断 ($\hbar(\omega_1 - \omega_2)$) させる機能を有する。この現象を利用することで赤外光の高出力レーザを可視光に変換する機能がガラス材料に付与される。本研究では波長変換の中でも結合する光子の周波数が等しい場合である SHG (Second Harmonic Generation, 第二次高調波発生) への変換を結晶化ガラスの光導波路を用いることにより実現することを主題とした。しかし、光導波路の素子材料として結晶化ガラスを用いることの問題点は多い。その中でも光導波路化に対する一番大きな障壁が結晶化による析出結晶と残存ガラス相の間での光散乱に伴う損失である。散乱損失が生じると、本論文にて SHG の変換効率の最大値は損失量の増加とともに低下していくことを示した。本研究では結晶化ガラスの波長変換デバイスの応用の可能性の一つとして生体組織の SHG 光による光凝固を題材として取り上げ、変換の際に必要な具体的な損失値の導出を行ったところ、2.0 dB/cm 以下の損失値が必要なことを明らかとした。そのため、医療を初めとした各種の応用を考えるためにも、伝搬損失値 2.0 dB/cm が結晶化ガラスの損失値に関する目標値と設定した。

第2章 ガラスの結晶化

ガラスの結晶化はガラス転移温度を融点で割った値(T_g/T_m)により議論できる。 T_g/T_m が 0.6 よりも小さいとバルク結晶化, 0.6 より大きいと表面結晶化が優先的に発生することを議論した。

第3章 透明結晶化ガラスを作製するために

デバイス作製を考える場合, 作製プロセス全体に渡って問題点を考える必要がある。本章では結晶化ガラスを用いた光導波素子を作製する上で材料に要求される特性を記した。

プロセスファイバ化を念頭においたデバイスを作製する場合には加熱加工時に結晶が析出するとサンプルの加工を行うことは難しい。加工時の結晶発生を抑制するためには, 結晶の核形成率が低減する非化学量論組成を選択することが望ましい。また材料中をコヒーレントに光を伝搬させるためには結晶化ガラスの分極軸が一定方向を向く結晶化を行う必要があるため, 表面結晶化だけが発生する条件が必要となる。また材料の光散乱を低減させるためには制御が比較的容易である散乱体とマトリックスの屈折率差を低減させる必要がある。非化学量論組成のガラスは熱処理により, 結晶化ガラスは析出結晶と結晶化に寄与しなかった残存ガラス成分に相分離する。この時, 析出結晶と残存ガラス相の屈折率を一致させることにより光散乱を低減する光学的ストイキオメトリ組成概念を提案した。そのため, 安定なガラス組成で, 優先的な表面結晶化が発生し, 光学のストイキオメトリ条件を満たす組成は結晶化ガラスによる理想的な導波路条件を満たすことを示した。

第4章 Fresnoite 型結晶を析出するガラス

本章では第3章にて示した光導波路用途として最適である材料組成を発見するため, 高い二次光学非線形性が報告されている Fresnoite 結晶を析出する $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ (BTG), $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (BTS), $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (STS)ガラスの調査を行った。まず各ガラス系の安定性, 屈折率, 結晶化挙動を調査するために 5%ごとに組成を変化させ, サンプルを作製することによりガラス化範囲を決定した。ガラスの示差熱分析測定を行うことにより T_g/T_m パラメータを導出し, 熱力学的な安定性を議論した。その結果, 化学量論組成から元素を変化させるとガラスが安定になると示した。

続いて BTG, BTS, STS ガラスを結晶化させた際の組成と析出結晶関係を明らかにした。その結果いずれのガラス系でも幅広い組成領域で Fresnoite 結晶の析出が確認された。BTG ガラスでは Fresnoite 結晶($\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$)の他に $\text{BaTiGe}_3\text{O}_9$, BaTi_4O_9 , BaGeO_3 が析出する。また BTG ガラスは Fresnoite 結晶と Benitoite 結晶は前駆体ガラスの組成に応じて格子定数が系統的に変化することがわかった。互いの結晶が Ti と Ge に関して固溶体を形成するため互いの結晶格子定数に影響を及ぼし析出することを明らかにした。BTS 結晶化ガラス系からは Fresnoite 結晶($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$)の他に BaSi_2O_5 , BaTiSiO_5 , $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ が析出することを示した。STS 結晶化ガラスは Fresnoite 結晶($\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$)の他に $\alpha\text{-SrSiO}_3$, $\text{Sr}_4\text{Ti}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$ が析出することを示した。

ガラス系全体の結晶化の形態に関する調査を行った。組成を変化させた際の結晶化ガラスの顕微鏡観察を行った結果、BTS 結晶化ガラスでは表面の析出モルフォロジが系統的に変化していく様子を捉えることができた。一方、STS 結晶化ガラスは表面モルフォロジに特異的な変化をみることはできず均一な結晶化を呈していることを示した。

各ガラス系の安定なガラス領域、均一な表面結晶化が発生する領域、透明結晶化領域を総合して考えることにより BaO-TiO₂-GeO₂, BaO-TiO₂-SiO₂, SrO-TiO₂-SiO₂ ガラスの各ガラス系における光学のストイキオメトリ組成 35BaO-15TiO₂-50GeO₂ (BTG50), 28BaO-18TiO₂-54SiO₂ (BTS54), 35SrO-20TiO₂-45SiO₂ (STS45) を発見した。透明性を議論するために光学のストイキオメトリ組成の吸光度測定および拡散反射スペクトル測定を行った。その結果、BTG50 結晶化ガラスは光損失の主な原因は光散乱であり、BTS54 と STS45 結晶化ガラスの主な光損失の原因は Ti³⁺ の欠陥であることが示唆された。

また光学のストイキオメトリ組成に関して微細組織構造を議論するため、BTS54 結晶化ガラスの TEM 測定を行った結果、単結晶ドメイン中に結晶化に寄与しなかった残存ガラス成分が 20 nm 程度の幅を持つ繊維状ボイドを形成していることが明らかとなった。繊維状ボイドは熱処理温度の増加と共に結晶成長方向に伸びていくことが確認された。STS45 結晶化ガラスの TEM 測定を行った結果、単結晶ドメイン中に残存ガラス成分が 10~20 nm のサイズを有する球状のボイドを形成していることが明らかとなった。また球状の残存ガラスのサイズは熱処理温度を増加させると大きくなることが確認された。BTG50 結晶化ガラスの TEM 測定を行った結果、板状の Fresnoite 型結晶が一軸配向した状態で析出していることが明らかとなった。同時に副相である Benitoite-BaGe₄O₉ (BaTi_xGe_{4-x}O₉) 固溶体は 20-40 nm の粒子径を持ちプレート状 Fresnoite 結晶の界面に存在することが明らかとなった。また残存ガラス成分は BTS54, STS45 結晶化ガラスの場合とは異なり Fresnoite 単結晶中には存在せず、Fresnoite 界面に存在することが示唆された。また光学顕微鏡, SEM, TEM の結果を基にして BTG50, BTS54, STS45 結晶化ガラスのスケールの異なる結晶組織モデルを構築した。

第5章 結晶化ガラスによる高輝度波長変換素子

本章では前章に報告した光学のストイキオメトリ組成 BTG50, BTS54, STS45 を元に光導波路実現のために必要である伝搬損失、均一なガラスファイバ線引きの可能性の有無、SHG 導波コヒーレンシの評価を行った結果を示した。

伝搬損失測定は波長 1550 nm において完全に表面結晶化させたサンプルにおいて測定を行った。伝搬損失測定の結果、サンプルの結晶成長方向と入射偏光方向に伝搬損失の値に違いが見られた。BTG50 サンプルで入射光の偏光方向が結晶成長方向と垂直な時 (⊥方向) に 1.9 dB/cm であり平行な時 (//方向) 3.1 dB/cm であった。BTS54 は⊥方向は 0.8 dB/cm, //方向は 1.1 dB/cm であった。STS45 は⊥方向は 0.6 dB/cm, //方向は 1.1 dB/cm であった。各組成とも、損失値は第1章にて示した応用例に必要な 2.0 dB/cm 以下であり第1章にて示した目標値を達成し

た。結晶化ガラスと同様に多結晶体である透光性 YAG セラミックスで報告値 4 dB/cm よりも低損失であり、また代表的な非線形光学材料である LiNbO_3 の光導波路の報告値 0.2-2.0 dB/cm に匹敵する値である。また STS45 結晶化ガラスの損失値 0.6 dB/cm はこれまで報告されている配向結晶化ガラスの伝搬損失値の中でも最も低い値であることを示した。

光学的ストイキオメトリ組成 BTG50, BTS54, STS45 ガラスのファイバプリフォームの作製を行い、各ガラス系の結晶化温度付近でプリフォームを加熱することで目安として線引き装置による線形制御を試みた。その結果 BTG50 は線引き途中で結晶化し、BTS54 は線引き中に二液相分離が発生した。STS45 は安定した状態ガラスファイバの線引きを行うことに成功し、通信分野で通常使用される 120 μm 径のファイバの作製に成功した。また BTG50, BTS54 組成は坩堝に入ったガラス融液からの引き上げ法によりガラスファイバの作製に成功した。いずれのガラス系も結晶化処理により、体積結晶化することなく表面結晶化した透明結晶化ファイバの作製に成功した。また、作製した結晶化ガラスファイバを SHG 顕微鏡にて、いずれのガラス系でも SHG の発生に成功した。更にポラライザ・アナライザを用いた偏光解析の結果 BTS54, STS45 結晶化ガラスファイバは $d_{31} > d_{33}$ の関係があることを明らかにした。またこの結果は BTS54, STS45 結晶化ガラスファイバは SHG がコヒーレントに導波していることを示した。

伝搬損失測定の結果および SHG コヒーレンシを評価した結果 BTS54, STS45 ガラスは光導波路としての機能を有することが明らかとなったため、これらの組成をベースとしたリブ型およびファイバ型の波長変換光導波路の設計を行った。対向分極構造を有する表面結晶化ガラスを用いて、モーダル位相整合による導波路設計を行った。STS45 の場合、導波路長が 663 nm の時に、基本波が TE_0 、SHG が TE_1 モードでモーダル位相整合が可能となることを明らかにした。コアクラッド構造を有する STS, BTS ファイバの伝搬モードの計算を行った結果、コア径が 2.6 μm 付近で時に位相整合できるクラッド材があることを見出した。

これらの導波路設計結果を元に結晶化ガラスの波長変換光導波路を実証するため、リブ型導波路の作製を試みた。フォトリソグラフィにより SiO_2 ガラス上にマスクを作製した。マスクパターンを STS45 ガラスに転写し、エッチング加工を行うことにより線幅 5 μm のリブ構造の形成に成功した。

第6章 総括

本研究では、結晶化ガラスによる波長変換素子の創製を目指し、プロセス、材料、応用の観点から研究を進めた。材料の観点よりガラスとして安定であり、均一な表面結晶化が達成できる BTG50, BTS54, STS45 組成を見出した。低損失かつ SHG のコヒーレントな伝搬が確認された光学的ストイキオメトリ組成を元に、効率的な波長変換が可能な導波構造を考案した。結晶化ガラスの表面結晶化を利用することにより分極構造を空間的に対向させた平面リブ型およびファイバ型導波路をモデルとして考えた。基本波の基本モードと SHG の高次モードを利用したモーダル位相整合条件を満たす導波路条件を決定し、現実的に可能な導波路幅であることを示した。

論文審査結果の要旨

透明性は、ガラスの最大の特徴の一つである。また、ガラスは液体状態にあり加熱による変形によって様々な微細構造形成が可能である。さらに微細構造形成後に結晶化処理を行うことで、その微細構造の特徴を反映した特異な結晶化が実現される。このようにガラスの持つ透明性と加工に対する柔軟性に加えて、精密な結晶化制御を組み合わせることにより、結晶化ガラスは従来の結晶材料では実現困難な新しい光素子デザインが可能となる。一方、非線形光学結晶が析出する結晶化ガラスには、本来結晶に固有の光波制御に有用な二次光学非線形性を発現させることができる。本研究論文においては、ガラスの透明性と易成形性、さらに非線形結晶化の制御を駆使することで、高い透明性を有する結晶化ガラスの創製を目指し、その非線形光学応用に関する研究を主題としている。

非平衡状態にあり自由エネルギー的に準安定なガラスベース材料において、高輝度波長変換などの非線形光学素子を実現するためには、加工時の安定性の確保に加えて、結晶化後の高い透明性やコヒーレントな光伝搬の達成が求められる。そのためには、均一で安定な結晶化はもとより、結晶と残存ガラス間の粒界により生じる光散乱を大きく低減させる必要がある。本研究では、多結晶体でありながらあたかも単結晶のような透光性を有する新規な結晶化ガラスの発見に成功した。これは、物質中に生成されるガラス-結晶界面を有するナノ構造に対して、組成及び構造的な観点から両者の屈折率整合条件を満足させるという、いわば“光学的ストイキオメトリック”という新しい概念に基づく材料探索の結果であるといえる。この新しいアプローチ手法を、高い光学非線形性が報告されている Fresnoite 型結晶を析出する 3 種のガラス系、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ (BTG), $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (BTS), $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (STS) に適用し、各系の光学的ストイキオメトリとなる材料探索を行った。その結果、各ガラス系が最も高い透明性を呈する最適組成を見出し、結晶化後の組織観察により BTG は板状結晶、BTS と STS は繊維状結晶で構成されていることを明らかにした。また BTG は板状粒子の間に Benitoite 相、BTS と STS は繊維状結晶内でそれぞれスピノーダルライク、バイノーダルライクに分離するアモルファス相組織を確認し、各々の系で数十から数百ナノメートルの特徴的な組織構造を有することを初めて明らかにした。これら結晶化ガラスの透明性を伝播損失として定量的に評価した結果、特に屈折率整合に優れる STS 系結晶化ガラスにおいて得られた、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ の損失値 ($0.6\ \text{dB/cm}$) はこれまでに報告されている配向結晶化ガラスの中で最も低く、多結晶体で有るにも関わらず単結晶光導波路と同等の値であることが実証された。

これらの結果は、これまで単結晶の独壇場であり、それ故、位相整合など種々の制限下にあった非線形光学応用に対して、自在な形態制御や加工性に富む新たな材料を導入する契機となることが期待される。本研究では、さらに、これらガラス系を用いた特異な分極構造を有する結晶化ガラスファイバの考案や透明性の高い表面結晶化ガラスの特徴を活かしたリブ型の高効率波長変換導波路の実現に向けて素子設計を行っている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。